Refraktometrische Messungen

an einigen neueren aromatischen Kohlenwasserstoffen in der Unterkühlung.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

ACAD. LAND. BAT. BIBL.

vorgelegt von

Bernhard Frommann

aus HALLE a. S.

Halle a. S.
Druck von Hermann Kuhnt
1913.

Referent:

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Dorn.

Meinen lieben Eltern.

Inhalts-Angabe.

	Seite.
I. Einleitung	5—6
II. Das Versuchsmaterial	6—9
III. Die Brechungskoeffizienten	9—15
a) Methode und Apparate	9—15
b) Die Lichtquellen	15
IV. Die Dichtebestimmungen	15—19
V. Die Molekulargewichte	19—21
VI. Die Ergebnisse	21—29
VII. Erörterung der Ergebnisse	30—33
VIII. Zusammenfassung	33

I. Einleitung.

Obwohl eine große Anzahl genauerer Messungen über Brechungskoeffizienten und Dichten chemischer Verbindungen vorliegt, so gehören doch die Versuche, diese beiden wichtigen physikalischen Größen in Zusammenhang miteinander zu bringen, noch neuerer Zeit an. Erst die Arbeiten von Lorenz[1]) und Prytz[2]) u. A. zogen einen endgültigen Erfolg auf diesem jetzt mit dem Namen „Refraktometrie" benannten Gebiete nach sich, der dann sofort auf dem Gebiete der Chemie zur Erklärung von Strukturformeln und der sonstigen chemischen Beschaffenheit der Körper angewandt wurde. An obige Arbeiten nämlich schlossen sich die unabhängig voneinander geführten theoretischen Untersuchungen von L. Lorenz[3]) und H. A. Lorentz[4]) an, die die Refraktionskonstante ihrer Theorie $\frac{n^2-1}{n+2}\cdot\frac{1}{d}$ von der Temperatur und dem Aggregatzustande des Körpers weniger abhängig fanden, als irgend ein anderer vorher benutzter Ausdruck für das spezifische Brechungsvermögen.

J. W. Brühl[5]) hat nachgewiesen, daß dieser theoretische Ausdruck wie in physikalischer, so in chemischer Beziehung die besten Resultate liefert und das gegenwärtig

---

[1]) L. Lorenz: Wied. Ann. 11, 70, 1880. Abhandlungen der Akademie Kopenhagen: 5, 205. 1869. 8, 485. 1875.

[2]) K. Prytz: Wied. Ann. 11, 104.

[3]) L. Lorenz: a. a. O.

[4]) H. A. Lorentz: Verhandelingen der Akademie v. Wet. te Amsterdam Deel 18. Wied. 9, 1880.

[5]) J. W. Brühl: Lieb. Ann. 235, 1; 1886. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 19, 2746. 1886.

geeignetste Hilfsmittel zur Untersuchung des Zusammenhangs der Körperbeschaffenheit und des Lichtbrechungsvermögens darstellt.

Auf Anregung und mit stetiger gütiger Unterstützung des Herrn Prof. Dr. Dorn unternahm ich nun refraktometrische Messungen an einigen erst neu dargestellten aromatischen Kohlenwasserstoffen, die mir von Herrn Prof. Dr. Vorländer in dankenswertester Weise zur Verfügung gestellt wurden. Und zwar waren von drei Substanzen je drei verschiedene Darstellungen vorhanden, und es sollte aus den Messungen auf Verschiedenheit beziehungsweise Gleichheit in der Reinheit geschlossen werden. Außerdem untersuchte ich zwei nur in einem Präparate vorhandene Verbindungen. Da nun die Substanzen nur in sehr kleinen Mengen zur Verfügung standen, so war ich auf Meßmethoden, die mit möglichst kleinen Quantitäten gute Resultate zeitigen, angewiesen. Deshalb benutzte ich zur Brechungskoeffizientenmessung den Dornschen[1]) Kupferapparat mit den Biprismen und zu den Dichtebestimmungen zwei Dilatometer mit kleinen Volumen (0,56 und 0,16 cbcm). Leider konnte ich nur von fünf Substanzen die Dichten messen, da die anderen außer einer, die mir während des Versuches verloren ging, nicht einmal das kleine Dilatometer von 0,16 cbcm auszufüllen vermochten, während ich andererseits das Gefäß des Dilatometers ohne erheblichen Schaden an der Genauigkeit der Messungen nicht mehr verkleinern konnte.

Alle Substanzen wurden im unterkühlten Zustande untersucht.

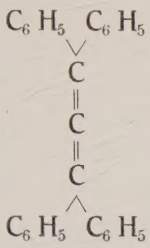
II. Das Versuchsmaterial.

Die untersuchten Substanzen hatten folgende Zusammensetzung und Konstanten:

---

[1]) Dorn und W. Lohmann: Annalen d. Physik IV, 29, pg. 533; 1909.

Gruppe A. (Präparat: 1—3)[1])



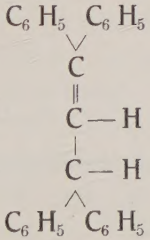
Tetraphenylallen.

Summenformel: $C_{27}H_{20}$.
Doppelbindungen: $12 + 2 = 14$.
Schmelzpunkt: 164^0 — 165^0 C.

Darstellungswege:

1. aus Diphenylessigs. Baryum durch Zersetzung dargestellt.
2. aus essigsaurem Beryllium analysiert.
3. aus Propylenbromid — H Br. analysiert.

Gruppe B. (Präparat 4—6).



Tetraphenylpropylen.

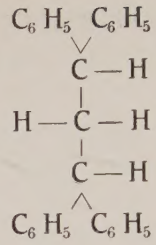
Summenformel: $C_{27}H_{22}$.
Doppelbindungen: $12 + 1 = 13$.
Schmelzpunkt: 127^0 — 128^0 C.

Darstellungswege:

4. aus Tetraphenylcarbinol und Essigsäureanhydrid dargestellt.
5. aus Karbinol (Kohler.) und Wasserdampf analysiert.
6. aus Allen + P + H].

[1]) 1,2 . . . . . 11 ist die durchgehende Nummerierung der Präparate.

Gruppe C. (Präparat: 7—9).



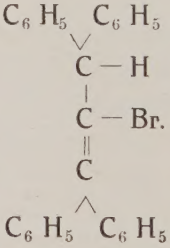
Tetraphenylpropan.

Summenformel: $C_{27}H_{24}$.
Doppelbindungen: $12 + 0 = 12$.
Schmelzpunkt: 138° C.

Darstellungswege:

7. aus Allen mit Na und Alkohol analysiert.
8. aus Propan + H].
9. aus Propan + H].

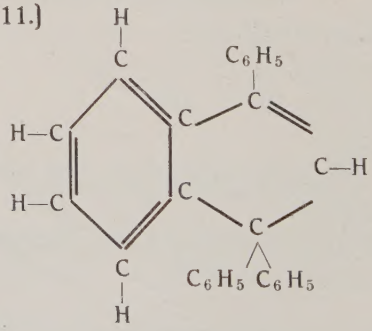
D. (Präparat 10).



Propylenbromid.

Summenformel: $C_{27}H_{21}Br$.
Doppelbindungen: $12 + 1 = 13$.
Schmelzpunkt: 118° C.

E. (Präparat 11.)



Invertiertes Allen.

Summenformel: C_{27} H_{20}.

Doppelbindungen: 12 + 1 = 13.

Schmelzpunkt: 134° C.

Näheres über die einzelnen Darstellungen, besonders über die von 10 und 11, findet man in der Originalabhandlung. [1])

Die Substanzen sind weiß, teilweise gelblich weiß, glänzend — kristallinisch und feinpulvrig. Beim öfteren Erhitzen findet eine Zersetzung statt, die die Substanzen durch abgeschiedene Kohlepartikelchen bräunlich färbt. Wie ersichtlich, habe ich zu meinen Untersuchungen Substanzen verschiedenen Ursprungs gewählt, um eine graduell verschiedene Reinheit zur Verwendung zu haben. Der Zustand der Unterkühlung ließ sich bei sämtlichen Substanzen sehr gut erhalten; bei genügender Vorsicht gegen Stoß und Erschütterungen der Präparate ließen sich Intervalle bis zu 75° C gut untersuchen. Einige Substanzen wurden ohne äußere Einwirkung überhaupt nicht wieder kristallinisch, sondern es blieb eine glasige Masse zurück, die erst bei sehr heftiger Berührung mit einer Metallspitze ganz langsam wieder in den kristallinischen Zustand überging. Ferner bemerkte ich, daß bei Beleuchtung mit kurzwelligem Lichte die Kristallisation viel später eintrat, als beim Arbeiten mit dem langwelligen Lithiumlichte. Und zwar betrug diese Differenz bis zu 5° Celsius.

III. Der Brechungskoeffizient.

a) Die Methode.

Der Brechungskoeffizient wurde nach der Methode der Abbéschen Biprismen bestimmt, während die Anordnung und besonders die Heizvorrichtung die von Dorn [2]) angegebenen waren. Denn das Abbésche Refraktometer ist nur

---

[1]) D. Vorländer und C. Siebert, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 39, 1024.

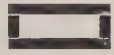
[2]) F. Dorn und W. Lohmann, Annalen der Physik IV. 29, pg. 533; 1909.

bis zu Temperaturen von ca. 70° heizbar, der Kupferapparat von Dorn dagegen kann bis zu höheren Temperaturen, d. h. bis ca. 200° C, mit bestem Erfolge verwendet werden. Ein anderer Vorteil der Methode ist der, daß mit sehr geringen Substanzmengen gearbeitet werden kann.

Der Heizapparat hatte folgende Einrichtung (vergl. Tafel I, Fig. 1, 1a, 1b). Auf eine 2 mm starke Neusilberplatte N war, durch eine 6,5 mm starke wärmeisolierende Asbestschicht A getrennt, eine 9 mm starke Kupferplatte K_1 aufgeschraubt. Auf dieser waren zwei 10 mm hohe, sich beiderseits verjüngende Kupferleisten K befestigt, die den Durchblick DD freiließen. Als Deckel diente eine ebenso starke Kupferplatte, auf der zur bequemeren Handhabung, besonders bei höheren Temperaturen, ein Neusilberstift mit wärmeisolierender Elfenbeinkugel aufgeschraubt war. Außerdem waren am Apparat und Deckel beiderseits 36 mm lange, 9 mm starke Kupferstäbe S befestigt. Zur Heizung wurden auf diese Stäbe passende Glasröhren geschoben, die mit dünnem Nickeldraht umwickelt und mit Asbest verkleidet waren. Durch diese Nickeldrähte wurde unter Vorschaltung eines geeigneten Regulierwiderstandes der Strom von 20 Akkumulatoren geschickt. Da ich nun bei fallenden Temperaturen beobachtete, so gelang es mir durch Veränderung des vorgeschalteten Widerstandes, den Temperaturabfall bei allen Versuchen langsam und gleichmäßig zu gestalten. Zur Temperaturmessung war durch den Deckel und in die Wand des Apparates ein Loch T gebohrt, das zur Aufnahme eines dünnen Stabthermometers diente.

Der optische Teil bestand aus zwei Glasprismen, die zusammengesetzt ein Parallelepipedon von den Dimensionen 10×10×17,3 mm ergaben. Diese wurden in zwei durch die Theorie[1]) zu erklärenden Anordnungen (vergl. Fig. 2 und 3) zwischen die Kupferleisten des Apparates gebracht. Bei Anordnung Fig. 2 nämlich befindet sich die Substanz zwischen den Hypotenusenflächen der Prismen, während

[1]) Vergl. pg. 14.

bei der Anordnung Fig. 3[1]) die zu untersuchenden Verbindungen zwischen die langen Kathetenflächen geschmolzen waren. Die Herstellung der Präparate geschah derart, daß nach gründlicher Reinigung der Prismen mit Chloroform, eins derselben in die Vertiefung eines Kupferblechs gelegt wurde, das folgendermaßen ⎯⎯\/⎯⎯ zur Aufnahme eines Prismas passend gebogen war. Die oben befindliche Fläche war, je nach der Absicht, welche Prismenanordnung benutzt werden sollte, die Hypotenusen- oder die lange Kathetenfläche. Auf diese wurde eine reichliche Messerspitze der Substanz aufgeschüttet und dann das Blech von unten durch einen kleinen Bunsenbrenner, der oben mit einem Drahtnetz versehen war, langsam erhitzt, bis die Substanz geschmolzen war. Dann wurde das andere gleichfalls vorgewärmte Prisma darauf gedrückt, so daß sich die Schmelze gleichmäßig verteilte. Nach dem völligen Erkalten wurden die äußeren Flächen wieder gereinigt und die Kombination in den Apparat gebracht. Dieser war mit Hilfe zweier Messingleisten auf das Tischchen eines Spektrometers geschraubt, dessen Kollimatorrohr entfernt war. Die Öffnungen D D wurden durch miskroskopische Deckgläschen abgeschlossen; ferner wurde die Anbringung einer Blende, die aus schwarzem Karton derartig  geschnitten war, an der vorderen Seite als vorteilhaft befunden.

Besonderer Wert mußte auf die Temperaturmessungen gelegt werden, da nicht zu erwarten war, daß die im Kupfer angezeigte Temperatur auch dieselbe im Innern der Glasprismen war, und ferner der herausragende Faden bei den benutzten Temperaturen von großem Einflusse sein mußte. Zur Beziehung der Temperatur des Glaskörpers auf die des Apparates, wurde zuerst ein 250teiliges halbe Grade anzeigendes Thermometer mit einem in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüften Instrument ver-

[1]) Diese Anordnung ist eine von Prof. Dr. Dorn angegebene, aber bisher noch nicht veröffentlichte.

glichen, und dann ein Thermoelement auf dasselbe Normalthermometer bezogen. Diese Eichungen wurden in einem elektrisch geheizten Ölbade vorgenommen. Dann wurde die Lötstelle Eisen-Konstantan des Thermoelements in eine Bohrung eines Glasstücks von der Form der zusammengesetzten Prismen mit verriebenen Asbest eingekittet. Die Lötstellen der beiden Metalle gegen den Kupferdraht der Leitung befanden sich in Petroleumbädern, die, mit Eis völlig umgeben, auf der Temperatur von 0° C gehalten wurden. Die beiden anderen Enden des Kupferdrahtes wurden an ein Siemenssches Millivoltmeter angeschlossen, welches den Thermostrom, d. h. dadurch die im Glase herrschende Temperatur anzeigte. Auf diese Weise war, solange die Außentemperatur ungeändert blieb, die Korrektion wegen des herausragenden Fadens mit in der Gesamtkorrektion eingeschlossen. Mäßige Änderungen der Außentemperatur bedingten keine merklichen Unterschiede. Die Temperaturverhältnisse waren folgende:

Temperatur	
nach dem Thermoelement im Apparate	nach dem Thermometer im Glase
170 °	172,0 °
160 °	161,8 °
150 °	151,1 °
140 °	141,3 °
130 °	131,2 °
120 °	121,2 °
110 °	110,8 °
100 °	100,8 °
90 °	90,2 °
80 °	80,5 °
70 °	70,8 °
60 °	60,7 °
50 °	50,5 °

Außerdem mußten die Konstanten der benutzten Prismen bestimmt werden. Diese Messungen wurden mit einem größeren Spektrometer, welches 10 Sekunden abzulesen gestattete, vorgenommen. Und zwar wurde der Prismenwinkel durch Spiegelung des Fadenkreuzes auf den betreffenden Flächen nach der Gleichung: $p = 2R - \psi$; worin p der Prismenwinkel und ψ der gemessene ist, der Brechungskoeffizient mit Hilfe des Minimums der Ablenkung nach der Formel: $n = \frac{\sin \frac{\delta + p}{2}}{\sin \frac{p}{2}}$ bestimmt. Die Brechungskoeffizienten bei den verschiedenen Temperaturen wurden nach einer von S. O. Reed[1]) angegebenen Formel berechnet. Da ich verschiedene Glassorten[2]) benutzte und außerdem während der Versuche ein Prisma zersprang, so mußte ich die Konstanten von drei Prismen bestimmen und erhielt folgende Resultate:

Prisma 1 und 2.

$p_1 = 59^0\ 59'\ 25''$ $\quad p_2 = 59^0\ 59'\ 59''$.

Temp.	n_{Li} $\lambda = 6708$	n_{Na} $(\lambda = 5893)$	n_{Hg} grün $(\lambda = 5461)$
180	1,89 48	1,90 91	1,91 91
160	1,89 45	1,90 89	1,91 89
140	1,89 42	1,90 86	1,91 86
120	1,89 39	1,90 83	1,91 83
100	1,89 37	1,90 80	1,91 80
80	1,89 34	1,90 77	1,91 77
60	1,89 31	1,90 74	1,91 73
40	1,89 29	1,90 72	1,91 70

[1]) S. O. Reed. Wied. Ann. 65, pg. 707, 1898.

[2]) Die Glassorten der Prismen 1 und 2 sind in der Arbeit von S. O. Reed mit der Bezeichnung „S. 163", die des Prismas 3 mit „O. 165" als den ähnlichsten gleichgesetzt.

Prisma 3.
$p_3 = 59^0\ 59'\ 40''$.

Temp.	n_{Li} ($\lambda = 6708$)	n_{Na} ($\lambda = 5893$)	n_{Hg} grün ($\lambda = 5461$)
140	1,74 70	1,75 61	1,76 29
120	1,74 68	1,75 59	1,76 27
100	1,74 67	1,75 58	1,76 25
80	1,74 65	1,75 56	1,76 23
60	1,74 64	1,75 54	1,76 21
40	1,74 62	1,75 52	1,76 20

Bei den Messungen wurde das Fadenkreuz auf eine mehr oder weniger leicht auffindbare Grenze zwischen hell und dunkel eingestellt, und diese Lage des Fernrohres gegen die Normale auf der vorderen Prismenfläche auf dem Teilkreise gemessen. Der so erhaltene Winkel φ gestattete in Vereinigung mit den konstanten Werten N und p die Berechnung des Brechungskoeffizienten nach folgenden Theorien:

1. Anordnung I.

Das Licht tritt streifend in die Substanzschicht ein und wird in das vordere Prisma unter einem Winkel ω gebrochen. Aus diesem tritt es unter dem gemessenen Winkel φ aus. Dann ist $n = N \sin \omega = N \cos \omega'$

nun ist $\omega' = [R - (p + \psi)]$

also ist $n = N \cos [R - (p + \psi)]$

(1) $n = N \sin (p = \psi)$

hierin ist $\sin \psi = \frac{\sin \varphi}{N}$.

2. Anordnung II.

Es ist wieder $n = N \sin \omega = N \cos \omega'$

$\omega = \psi$

(2) also ist $n = N \cos \psi$

worin ist $\sin \psi = \frac{\sin \varphi}{N}$.

Aus den Gleichungen (1) und (2) ersieht man, daß immer n größer als N bleiben muß; andernfalls bekämen

sin $(p + \psi)$ und cos ψ Werte größer als 1. Das benutzte Spektrometer gestattete Ablesungen bis zu 1 Minute.

b) Die Lichtquellen.

Als Lichtarten benutzte ich die rote Linie des Lithiums, die Na-Linie und die grüne Hg-Linie. Erstere beide wurden durch Einbringen von Li_2CO_3 und Na_2CO_3 in die Flamme eines kräftigen Terquembrenners, letztere durch die Quecksilberbogenlampe in Quarz von Heraeus erhalten.

Um andersfarbige Lichtarten auszulöschen, wurde ein rotes Farbfilter der „Neuen Photographischen Gesellschaft Berlin-Steglitz" und beim Arbeiten mit dem grünen Hg-Licht eine konzentrierte Lösung von Didymchlorür vermischt mit Kaliumbichromat vorgeschaltet. Bisweilen benutzte ich zu Vorversuchen und Kontrollmessungen das Licht der wagerecht liegenden — Kohle einer kleinen Bogenlampe mit Handregulierung von Leybold-Köln, welches durch den kleinen Monochromator nach Voigt von Fueß-Berlin in die einzelnen Lichtarten zerlegt wurde und so ein ziemlich monochromatisches Licht lieferte. Die Wellenlängen der benutzten Lichtsorten waren im Angströmeinheiten gemessen folgende:

$$Li = 6708$$
$$Na = 5893$$
$$Hg = 5461.$$

Durch die bereits oben erwähnte Zersetzung der Substanzen und ferner durch die gelbe Farbe der Prismen wurden Messungen im Blau unmöglich gemacht.

IV. Die Dichtebestimmungen.

Das Prinzip der Dichtemessungen war derartig, daß ich bei konstantem Gewicht das Volumen der geschmolzenen Substanz mit einem kleinen Dilatometer bestimmte, das, bedingt durch die geringe verfügbare Menge des Untersuchungsmaterials, sehr klein sein mußte. Das Dilatometer hatte die Einrichtung, die Fig. 4 zeigt.

An eine in Millimeter geteilte enge Kapillare war unten eine kleine Kugel angeblasen, während oben ein Ansatz aus einem weiten Rohre angebracht war. Die Gleichung

nun, die die Dichte in Abhängigkeit von ihrem Gewicht und dem eingenommenen Volumen der Substanz bringt, ist folgende:

$$d = \frac{P - Q}{(D_0 + n\,v_0 + c)\ (1 + 3\,\beta\,t)}.$$

Hierin bedeuten

d: die Dichte,
P: das Gewicht der Substanz + Dilatometer,
Q: das Gewicht des Dilatometers,
D_0: das Volumen der Kugel des Dilatometers bis zum 0-Strich bei 0 Grad C,
n: die abgelesenen Teilstriche (an der Meniskuskuppe abgelesen),
v_0: das Volumen der Kapillare bei 0 Grad C pro Millimeter,
c: eine Konstante, die durch die Kapillarität bedingt ist,
$3\,\beta$: den Ausdehnungskoeffizienten des Glases,
t: die abgelesenen Temperaturen.

Es mußten also die Konstanten D_0, v_0 und $3\,\beta$ bestimmt werden, und diese, da ich zwei Dilatometer benutzte, bis auf $3\,\beta$ zweifach.

v_0 wurde gemessen, indem das gut gereinigte Dilatometer mit gereinigtem Quecksilber gefüllt völlig mit Eis umgeben wurde, und der Stand der Quecksilberkuppe bei n'' abgelesen wurde. Darauf stellte ich das Gewicht P'' fest, füllte dann bis n' (bei 0° C) und erhielt hierfür das Gewicht P'. Dann ist:

$$v_0 = \frac{P' - P''}{s\,(n' - n'')},$$

worin s das spezifische Gewicht des Quecksilbers bei 0° bedeutet. Dieses Verfahren wandte ich bei dem großen Dilatometer auf Intervalle von 20 mm, bei den kleinen auf solche von 10 mm an und erhielt folgende Werte:

Dilatometer I.

Teilstrich cm	v_0 in ccm
0 — 2	0,00 107 55
2 — 4	0,00 108 75
4 — 6	0,00 107 22
6 — 8	0,00 108 41

Dilatometer II.

Teilstrich cm	v_0 in ccm
0 — 1	0,00 098 47
1 — 2	0,00 099 51
2 — 3	0,00 099 07
3 — 4	0,00 100 04
4 — 5	0,00 100 90

Dann wurde D_0 bestimmt, indem das in Eis befindliche Dilatometer bis zum Teilstriche n, der dicht beim Teilstriche 0 lag, gefüllt und dann gewogen wurde. (Gewicht P). Das Gewicht des entleerten Dilatometers war Q. Dann ist

$$D_o = \frac{P - Q}{s} - n \cdot v_0$$

Ich fand für Dilatometer I:

$$D_0 = 0{,}5651_2 \text{ ccm}$$

und für Dilatometer II:

$$D_0 = 0{,}1629_8 \text{ ccm.}$$

Die Bestimmung von 3β geschah folgendermaßen: Ich füllte das Dilatometer bis zu einem Teilstriche n, umgab es mit Eis und las nach einiger Zeit den Wert n' ab; dann brachte ich den Apparat in ein Bad von der Temperatur t und las den Teilstrich n'' ab. Den mittleren Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers nenne ich $\varkappa$. Dann nimmt das Quecksilber bei t^0 ein Volumen ein von:

$$(D_0 + n' v_0)\ (1 + \varkappa t).$$

Dies ist gleich dem Volumen des Glasgefäßes bei t^0 bis zum Teilstrich n'', also gleich

$$(D_0 + n'' v_0)\ (1 + 3\beta t).$$

Diese beiden Volumina müssen gleich sein, es ergibt sich also die Gleichung

$$(D_0 + n' v_0)\ (1 + \varkappa t) = (D_0 + n'' v_0)\ (1 + 3\beta t)$$

$$3\beta = \frac{(D_0 + n' v_0)\ (1 + \varkappa t) - (D_0 + n'' v_0)}{t\,(D_0 + n'' v_0)}$$

$$3\beta = \frac{(D_0 + n' v_0)\ \varkappa t - v_0\ (n'' - n')}{(D_0 + n'' v_0)\, t.}$$

Als numerischer Wert des Ausdehnungskoeffizienten ergab sich: $3\beta = 0{,}00\,002\,86_5$.

Die Konstante c endlich wird bedingt durch die Kapillarität. Da nun der Meniskus annähernd als Halbkugel angesehen werden konnte, so berechnet sich c nach folgender Gleichung: $c = {}^1/_3\, r^3 \pi$, wo r der Radius der Röhre ist, oder:

$$c = {}^1/_3\, \pi \sqrt{\frac{10\, v_0^3}{\pi}}.$$

Die Ablesung erfolgte immer an der Kuppe des Meniskus, der nach oben konkav war. Infolgedessen mußte c in der Gleichung für d zu $(D_0 + n v_0)$ addiert werden. Für beide Dilatometer fand ich folgende Werte:

Dilatometer I: c = 0,000 2105,
Dilatometer II: c = 0,000 1862.

Zur Füllung des Dilatometers, die durch die Trägheit der flüssigen Substanzen sehr beschwerlich war, wurde das Instrument neben ein Thermometer in ein elektrisch geheiztes Ölbad gebracht und ein Kapillartrichter von der Form Fig. 5 in die Kapillare eingeführt. Der Trichter war mit der festen Substanz beschickt und mit einem Korkstopfen geschlossen, durch dessen Bohrung ein Glasröhrchen hindurchführte; an diesem war ein dünner Gummischlauch angebracht. War nun die Substanz flüssig geworden, so erhöhte ich durch Einblasen durch den Schlauch den Druck über der Schmelze und beschleunigte so ihren Durchfluß, daß die Kugel des Dilatometers sich ziemlich schnell füllte. Am Ansatze der Kapillare an die Kugel erschien dann regelmäßig eine Luftblase, die aber mit einiger Übung entfernt werden konnte. Sodann zog ich den Trichter heraus und reinigte den oberen Teil des Dilatometerrohres mit einem Stückchen Asbest, das an einem Haken aus dünnem Draht fest angebracht war.

Während der Versuche schloß ich den oberen Teil des Apparates mit einem durchbohrten Kork, um Verunreinigungen durch Öl u. a. zu vermeiden. Sodann ließ ich unter dauerndem gründlichen Rühren das Bad abkühlen und las den Stand der Flüssigkeitssäule von 5 zu 5° ab, bis die Auskristallisation weiteren Messungen eine Grenze setzte. Dann nahm ich das Dilatometer aus dem Ölbade heraus, reinigte es und stellte darauf das Gewicht P des Dilatometers und der Substanz fest. Um den Apparat zu entleeren, schmolz ich die Substanz im Bade wieder auf, nahm das Dilatometer schnell heraus, drehte seine Oeffnung nach unten und blies durch eine enge Kapillare Luft in die Kugel, die hierdurch in kurzer Zeit entleert wurde.

Darauf löste ich die Reste der Füllung mit Chloroform heraus, reinigte und trocknete das Dilatometer und stellte dann das Leergewicht Q der Formel für d fest. Das Ölbad war derart eingerichtet, daß ein weites Glasrohr unten zugeschmolzen und längs der Wandung mit dünnem Nickeldraht umspannt war, der über angesetzte Glashäkchen am Glase geführt wurde. Dieses Gefäß wurde mit Baumwollsamenöl gefüllt und in ein mit demselben Öl gefülltes Weinholdsches Gefäß gebracht. Der Rührer war in folgender Form aus Kupferblech geschnitten und mit einem eingenieteten Aluminiumdraht als Handhabe versehen. Diese Form ermöglichte ein sehr sorgfältiges Mischen der einzelnen Ölschichten. Die Heizung erfolgte durch Verbindung des Nickeldrahtes mit der Leitung des städt. Elektrizitätswerkes unter Vorschaltung eines Regulierwiderstandes, der das Abkühlen verlangsamen ließ.

V. Die Molekulargewichte.

Zur Berechnung der Molekularrefraktion müssen die Molekulargewichte der Substanzen benutzt werden. Diese haben D. Vorländer und C. Siebert[1]) bei der Darstellung der Körper durch Siedepunktserhöhung in Benzol bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen decken sich aber nicht mit den von der Theorie geforderten. So finden wir z. B. in obiger Arbeit nebeneinander gestellt für Präparat 1:

Molekulargewicht: gefunden 315 und 320,
berechnet 344,16.

Obgleich nun durch Berechnung der Molekularrefraktionen aus der Summe der Atomrefraktionen für die einzelnen Elemente die experimentellen Molekulargewichte mindestens ebensosehr, teilweise weit mehr gerechtfertigt sind, als die theoretischen, so habe ich doch letztere zu

[1]) D. Vorländer und C. Siebert, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 39, pg. 1024.

meinen Messungen benutzt in der Überzeugung, daß die Abweichungen der Molekularrefraktionen gegeneinander bedingt sind durch fremde Beimischungen der Substanzen. Als Beispiel sei folgendes angeführt:

Substanz 1 hat die Summenformel $C_{27}H_{20}$, also theoretisch als Molekulargewicht: $324 + 20{,}16 = 344{,}16$, während das gemessene nur 317,5 beträgt. Der Brechungskoeffizient für diese Substanz betrug bei 170° für Na Licht 1,6121. Hieraus folgen als Molekularrefraktionen:

$$M_{\text{berechnet}} = 109{,}65. \qquad M_{\text{theoretisch}} = 118{,}86.$$

Die Summe der Atomrefraktionen A ergibt folgendes Resultat:

$$\begin{aligned} A \text{ für } 27\,C &= 65{,}286\,^{1}) \\ A \text{ „ } 20\,H &= 21{,}998\,^{1}) \\ A \text{ „ } 14\,\overline{|}\,\overline{|} &= 24{,}260\,^{1}) \\ \hline M \text{ für } C_{27}H_{20}\ 14\,\overline{|}\,\overline{|} &= 111{,}544. \end{aligned}$$

Hier bedeuten: M berechnet die Molekularrefraktion, die mit Hilfe des von Vorländer aus der Siedepunktserhöhung in Benzol gefundenen Molekulargewichts 315 berechnet ist; M theoretisch besagt, daß hier das aus der Summe der Atomgewichte sich herleitende Molekulargewicht 344,16 (324 + 20,16) in der Berechnung verwandt wurde.

Das Zeichen $\overline{|}\,\overline{|}$ bedeutet eine Aethylen — d. h. eine Doppelbindung. Dieses Beispiel zeigt die Differenzen zwischen den einzelnen Werten zur Genüge; bemerken möchte ich noch, daß auch die Fehler, die im Laufe der ganzen Versuche schon einen beträchtlichen Einfluß erhalten haben können, schon ziemliche Differenzen verursachen können.

Die Molekulargewichte der Substanzen ergeben folgende Werte:

[1]) Diese Werte entstammen den Tabellen, die dem Refraktometrischen Hilfsbuch von Prof. Dr. W. A. Roth und Dr. F. Eisenlohr beigegeben sind.

(Atomgewicht: C = 12, H = 1,01, Br = 79,92)

Substanz	Formel	Summenformel	Mol.-Gewicht
1—3	$(C_6H_5)_2 = C = C = C = (C_6H_5)_2$	$C_{27}\ H_{20}$	344,16
4—6	$(C_6H_5)_2 = C(H) - C(H) = C = (C_6H_5)_2$ $\quad\quad\quad

Tabelle 1. **Tetraphenylallen (Präparat 1).** Substanz I.

Temp.	n_{Li} $\lambda = 6708$	n_{Na} $\lambda = 5893$	n_{Hg} $\lambda = 5461$	d	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$ (Li)	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$ (Na)	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$ (Hg)	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}$ (Li)	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}$ (Na)	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}$ (Hg)
170	1,60 12	1,61 21	1,61 79	1,0 068	0,3404	0,3454	0,3480	117,15	118,86	119,77
165	1,60 36	1,61 44	1,62 02	1,0 103	0,3403	0,3452	0,3478	117,11	118,79	119,69
160	1,60 60	1,61 67	1,62 26	1,0 141	0,3401	0,3449	0,3476	117,04	118,71	119,62
155	1,60 83	1,61 90	1,62 50	1,0 179	0,3399	0,3447	0,3473	116,96	118,62	119,53
150	1,61 06	1,62 13	1,62 74	1,0 215	0,3397	0,3444	0,3471	116,90	118,54	119,47
145	1,61 30	1,62 36	1,62 99	1,0 252	0,3395	0,3442	0,3470	116,84	118,46	119,41
140	1,61 53	1,62 59	1,63 23	1,0 291	0,3393	0,3439	0,3468	116,76	118,37	119,34
135	1,61 76	1,62 83	1,63 48	—	—	—	—	—	—	—
130	1,62 00	1,63 07	1,63 73	—	—	—	—	—	—	—
125	1,62 23	1,63 31	1,63 98	—	—	—	—	—	—	—
120	1,62 46	1,63 54	1,64 23	—	—	—	—	—	—	—
115	1,62 69	1,63 78	1,64 48	—	—	—	—	—	—	—
110	1,62 93	1,64 01	1,64 73	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 2. **Tetraphenylallen (Präparat 2).** Substanz I.

Temp.	n_{Li} $\lambda = 6708$	n_{Na} $\lambda = 5893$	n_{Hg} $\lambda = 5461$	d	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$ (Li)	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$ (Na)	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$ (Hg)	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}$ (Li)	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}$ (Na)	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}$ (Hg)
170	1,59 99	1,61 10	1,61 99	0,9912	0,3451	0,3502	0,3543	118,76	120,53	121,94
165	1,60 22	1,61 34	1,62 21	0,9946	0,3450	0,3512	0,3542	118,74	120,51	121,89
160	1,60 46	1,61 57	1,62 44	0,9984	0,3448	0,3499	0,3538	118,66	120,41	121,77
155	1,60 70	1,61 81	1,62 67	1,0024	0,3445	0,3496	0,3534	118,65	120,30	121,64
150	1,60 93	1,62 05	1,62 90	1,0061	0,3443	0,3494	0,3532	118,49	120,24	121,56
145	1,61 17	1,62 28	1,63 13	1,0100	0,3441	0,3491	0,3530	118,41	120,13	121,44
140	1,61 41	1,62 52	1,63 37	1,0137	0,3439	0,3489	0,3527	118,35	120,06	121,37
135	1,61 65	1,62 78	1,63 61	1,0173	0,3437	0,3487	0,3524	118,29	120,00	121,29
130	1,61 89	1,62 99	1,63 85	1,0216	0,3434	0,3482	0,3520	118,17	119,85	121,15
125	1,62 13	1,63 23	1,64 09	1,0253	0,3432	0,3480	0,3518	118,10	119,77	121,07
120	1,62 37	1,63 46	1,64 32	1,0291	0,3430	0,3477	0,3515	118,03	119,68	120,97
115	1,62 61	1,63 70	1,64 56	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 3. **Tetraphenylallen (Präparat 3).** Substanz I.

Temp.	n_{Li} λ =6708	n_{Na} λ=5893	n_{Hg} λ 5461	d	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$ (Li)	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$ (Na)	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$ (Hg)	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}$ (Li)	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}$ (Na)	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}$ (Hg)
170	1,60 05	1,61 20	1,61 91	1,0133	0,3378	0,3430	0,3462	116,26	118,06	119,16
165	1,60 29	1,61 43	1,62 14	1,0168	0,3378	0,3429	0,3461	116,25	118,02	119,11
160	1,60 52	1,61 66	1,62 38	1,0202	0,3377	0,3428	0,3460	116,21	117,97	119,08
155	1,60 75	1,61 89	1,62 62	1,0240	0,3375	0,3426	0,3458	116,14	117,89	119,00
150	1,60 98	1,62 12	1,62 86	1,0277	0,3373	0,3423	0,3456	116,07	117,81	118,93
145	1,61 21	1,62 35	1,63 09	1,0315	0,3370	0,3421	0,3453	116,00	117,73	118,84
140	1,61 44	1,62 58	1,63 33	1,0353	0,3368	0,3418	0,3451	115,92	117,64	118,76
135	1,61 67	1,62 82	1,63 57	1,0395	0,3365	0,3415	0,3448	115,81	117,53	118,65
130	1,61 90	1,63 06	1,63 80	1,0433	0,3362	0,3413	0,3445	115,72	117,45	118,55
125	1,62 14	1,63 30	1,64 05	1,0472	0,3360	0,3410	0,3443	115,65	117,37	118,48
120	1,62 37	1,63 54	1,64 29	1,0511	0,3358	0,3408	0,3440	115,56	117,29	118,39
115	1,62 60	1,63 78	1,64 54	—	—	—	—	—	—	—
110	1,62 84	1,64 01	1,64 78	—	—	—	—	—	—	—
105	1,63 08	1,64 24	1,65 02	—	—	—	—	—	—	—
100	1,63 30	1,64 47	1,65 25	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 4. **Tetraphanylpropylen.** Substanz II.
Präparat 4.

Temp.	n_{Li} $\lambda=6708$	n_{Na} $\lambda=5893$	n_{Hg} $\lambda=5461$
140	1,5846	1,5939	1,5981
135	1,5867	1,5959	1,6004
130	1,5890	1,5980	1,6026
125	1,5912	1,6001	1,6049
120	1,5934	1,6023	1,6072
115	1,5956	1,6044	1,6095
110	1,5978	1,6065	1,6118
105	1,6001	1,6087	1,6141
100	1,6024	1,6108	1,6163
95	1,6047	1,6130	1,6187
90	1,6070	1,6151	1,6210
85	1,6092	1,6173	1,6233

Tabelle 5. **Tetraphanylpropylen.** Substanz II.
Präparat 5.

Temp.	n_{Li} $\lambda=6708$	n_{Na} $\lambda=5893$	n_{Hg} $\lambda=5461$
140	1,5837	1,5923	1,5984
135	1,5860	1,5945	1,6007
130	1,5882	1,5967	1,6029
125	1,5904	1,5999	1,6052
120	1,5926	1,6012	1,6075
115	1,5949	1,6035	1,6098
110	1,5971	1,6057	1,6120
105	1,5993	1,6080	1,6143
100	1,6015	1,6103	1,6166
95	1,6037	1,6126	1,6190
90	1,6060	1,6148	1,6212
85	1,6082	1,6171	1,6235

Tabelle 6. **Tetraphenylpropylen.** Substanz II.

Präparat 6.

Temp.	n_{Li} $\lambda = 6708$	n_{Na} $\lambda = 5893$	n_{Hg} $\lambda = 5461$
140	1,5830	1,5914	1,5973
135	1,5853	1,5937	1,5996
130	1,5876	1,5960	1,6019
125	1,5899	1,5982	1,6042
120	1,5921	1,6005	1,6065
115	1,5944	1,6027	1,6088
110	1,5966	1,6050	1,6111
105	1,5989	1,6073	1,6134
100	1,6011	1,6096	1,6157
95	1,6034	1,6119	1,6181
90	1,6056	1,6141	1,6204

Tabelle 7. **Tetraphenylpropan.** Substanz III.

Präparat 7.

Temp.	n_{Li} $\lambda = 6708$	n_{Na} $\lambda = 5893$	n_{Hg} $\lambda = 5461$
150	1,5567	1,5651	1,5698
145	1,5588	1,5672	1,5720
140	1,5609	1,5693	1,5742
135	1,5630	1,5714	1,5763
130	1,5650	1,5735	1,5785
125	1,5671	1,5756	1,5806
120	1,5692	1,5778	1,5828
115	1,5713	1,5801	1,5851
110	1,5734	1,5823	1,5872
105	1,5755	1,5845	1,5894

Tabelle 8. **Tetraphenylpropan (Präparat 8).** Substanz III.

Temp.	n_{Li} λ 6708	n_{Na} λ 5893	n_{Hg} λ 5461	d	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$ (Li)	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$ (Na)	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$ (Hg)	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}$ (Li)	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}$ (Na)	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}$ (Hg)
150	1,5578	1,5657	1,5702	0,9893	0,3258	0,3296	0,3318	113,44	114,77	115,51
145	1,5599	1,5679	1,5724	0,9932	0,3255	0,3293	0,3315	113,34	114,68	115,42
140	1,5618	1,5700	1,5746	0,9967	0,3253	0,3292	0,3313	113,26	114,61	115,37
135	1,5639	1,5720	1,5768	1,0003	0,3251	0,3289	0,3312	113,20	114,54	115,32
130	1,5659	1,5741	1,5789	1,0039	0,3249	0,3288	0,3310	113,12	114,47	115,25
125	1,5680	1,5762	1,5810	1,0075	0,3247	0,3286	0,3308	113,07	114,40	115,18
120	1,5700	1,5784	1,5832	1,0111	0,3245	0,3284	0,3306	112,99	114,35	115,12
115	1,5720	1,5805	1,5854	1,0148	0,3243	0,3282	0,3305	112,88	114,27	115,06
110	1,5740	1,5825	1,5876	1,0184	0,3240	0,3279	0,3303	112,82	114,18	115,00
105	1,5761	1,5846	1,5898	1,0226	0,3237	0,3275	0,3299	112,69	114,05	114,88
100	1,5782	1,5867	1,5920	—	—	—	—	—	—	—
95	1,5802	1,5889	1,5942	—	—	—	—	—	—	—
90	1,5823	1,5911	1,5964	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 9. **Tetraphenylpropan (Präparat 9).** Substanz III.

Temp.	n_{Li} λ 6708	n_{Na} λ = 5893	n_{Hg} λ 5461	d	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$ (Li)	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$ (Na)	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$ (Hg)	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}$ (Li)	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}$ (Na)	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}$ (Hg)
150	1,55 83	1,56 49	1,56 96	0,9997	0,3226	0,3258	0,3280	112,34	113,44	114,21
145	1,56 03	1,56 70	1,57 18	1,0028	0,3226	0,3258	0,3280	112,32	113,42	114,21
140	1,56 23	1,56 91	1,57 40	1,0061	0,3225	0,3257	0,3280	112,29	113,40	114,21
135	1,56 44	1,57 12	1,57 62	1,0087	0,3226	0,3258	0,3282	112,34	113,45	114,26
130	1,56 64	1,57 34	1,57 83	1,0123	0,3224	0,3257	0,3280	112,27	113,42	114,20
125	1,56 84	1,57 55	1,58 04	1,0158	0,3222	0,3255	0,3278	112,20	113,35	114,14
120	1,57 05	1,57 77	1,58 26	1,0194	0,3221	0,3254	0,3277	112,15	113,31	114,09
115	1,57 25	1,57 99	1,58 48	1,0230	0,3219	0,3253	0,3275	112,08	113,26	114,04
110	1,57 46	1,58 19	1,58 70	1,0266	0,3217	0,3250	0,3274	112,02	113,18	113,99
105	1,57 66	1,58 41	1,58 92	1,0302	0,3215	0,3249	0,3272	111,94	113,13	113,93
100	1,57 87	1,58 63	1,59 14	—	—	—	—	—	—	—
95	1,58 07	1,58 84	1,59 36	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 10. **Propylenbromid.** Substanz IV.

Präparat 10.

Temp.	n_{Li} $\lambda=6708$	n_{Na} $\lambda=5893$	n_{Hg} $\lambda=5461$
125	1,5998	1,6077	1,6139
120	1,6019	1,6100	1,6162
115	1,6041	1,6122	1,6184
110	1,6061	1,6144	1,6206
105	1,6082	1,6166	1,6228
100	1,6103	1,6188	1,6251
95	1,6125	1,6210	1,6273
90	1,6147	1,6232	1,6296
85	1,6169	1,6255	1,6319
80	1,6190	1,6277	1,6341
75	1,6212	1,6300	1,6364
70	1,6234	1,6322	1,6387
65	1,6256	1,6345	1,6410
60	1,6278	1,6369	1,6433
55	1,6300	1,6391	1,6456
50	1,6321	1,6413	1,6478
45	1,6343	1,6436	1,6502
40	1,6365	1,6458	1,6525

Tabelle 11. **Invertiertes Allen.** Substanz V.

Präparat 11.

Temp.	n_{Li} $\lambda=6708$	n_{Na} $\lambda=5893$	n_{Hg} $\lambda=5461$
145	1,6069	1,6178	1,6240
140	1,6091	1,6201	1,6262
135	1,6113	1,6222	1,6284
130	1,6135	1,6244	1,6307
125	1,6157	1,6266	1,6330
120	1,6179	1,6288	1,6353
115	1,6201	1,6310	1,6375
110	1,6224	1,6332	1,6397
105	1,6246	1,6354	1,6420
100	1,6268	1,6376	1,6442
95	1,6290	1,6398	1,6465
90	1,6312	1,6420	1,6487
85	1,6334	1,6442	1,6509
80	1,6356	1,6464	1,6532
75	1,6378	1,6486	1,6554
70	1,6400	1,6508	1,6576

VII. Erörterung der Ergebnisse.

Aus den Tabellen des vorhergehenden Abschnittes ist ersichtlich, daß die Brechungskoeffizienten für alle Substanzen mit fallender Temperatur linear anwachsen. Die Zunahme der Brechungsindices für je 5° Temperaturabnahme habe ich in folgender Tabelle zusammengestellt:

Präparat	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Rot	0,0023	0,0024	0,0023	0,0022	0,0022	0,0023	0,0021	0,0021	0,0020	0,0021	0,0022
Gelb	0,0023	0,0023	0,0023	0,0021	0,0023	0,0023	0,0022	0,0021	0,0021	0,0022	0,0022
Grün	0,0023	0,0024	0,0024	0,0023	0,0023	0,0023	0,0022	0,0022	0,0022	0,0022	0,0022

Die Zunahme ist also bei allen Substanzen für alle Farben nahezu die gleiche.

Die Frage, ob die Größe des Brechungskoeffizienten nur von der im Molekül anwesenden Zahl der Atome abhängig ist, oder ob sie auch mit der Struktur in Zusammenhang zu bringen ist, beantwortet Schrauf im ersteren Sinne. Er stellt den Satz[1]) auf: Die optischen Eigenschaften der Glieder homologer Reihen ändern sich proportional mit denjenigen der Grundstoffe und den Gewichtsverhältnissen, in welchen letztere verbunden sind. Ist dies nun auch auf unsere Substanzen anwendbar? Wenn dies möglich ist, so muß ich aus $\frac{1}{2}\left(n_{C_{27}H_{20}} + n_{C_{27}H_{24}}\right)$ den Brechungskoeffizienten von $C_{27}H_{22}$ erhalten. Zur Nachprüfung dieser Theorie habe ich die Brechungsindices der nach meinen Feststellungen als am reinsten erkannten Präparate verwendet, nämlich die von Präparat 1, 4 und 9. Folgende Tabelle zeigt eine Übersicht über das Ergebnis.

[1]) Schrauf, Pogg. Ann. 119, pg. 467, 1863.

Präparat IV.

Temp.	n_{Li}		n_{Na}		n_{Hg}	
	berechnet	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet	beobachtet
150	1,5844	1,5846	1,5931	1,5939	1,5985	1,5981
145	1,5866	1,5867	1,5953	1,5959	1,6008	1,6004
140	1,5888	1,5890	1,5975	1,5980	1,6031	1,6026
135	1,5910	1,5912	1,5997	1,6001	1,6055	1,6049
130	1,5932	1,5934	1,6020	1,6023	1,6078	1,6072
125	1,5954	1,5956	1,6043	1,6044	1,6101	1,6095
120	1,5976	1,5978	1,6065	1,6065	1,6124	1,6118
115	1,5997	1,6001	1,6088	1,6087	1,6148	1,6141
110	1,6019	1,6024	1,6110	1,6108	1,6171	1,6163

Die Abweichungen dieser Werte sind nicht sehr beträchtlich, so daß man hierin eine Bestätigung des Schraufschen Gesetzes erblicken kann, obgleich die Reihe $C_{27}H_{20} \longrightarrow C_{27}H_{22} \longrightarrow C_{27}H_{24}$ als eine homologe im gewöhnlichen Sinne nicht angesehen werden kann. Der Aufklärung bedürfte es nur noch, ob die eine Doppelbindung, die das Tetraphenylpropylen besitzt, mit berücksichtigt ist. Dies ist tatsächlich der Fall, denn das Tetraphenylallen hat zwei, das Tetraphenylpropan keine Doppelbindung. Also bleibt als arithmetrisches Mittel die eine Äthylenbindung, die auch wirklich im Tetraphenylpropylen vorhanden ist. Aus vorstehender Betrachtung folgt ferner, daß bei den untersuchten Substanzen das Hinzutreten von zwei Wasserstoffatomen den Brechungskoeffizienten um gleiche Werte herabsetzt.

Die Dichtebestimmungen ergaben gleichfalls einen regelmäßigen Anstieg der Werte für d mit fallender Temperatur (vergl. Tafel 13 und 14).

Die spezifischen und molekularen Refraktionen fallen mit der Temperatur um fast regelmäßige, aber sehr kleine Beträge. Um nun den Zusammenhang zwischen den Mole-

kularrefraktionen und dem Zweck dieser vorliegenden Arbeit herzustellen, stelle ich in der folgenden Tabelle die Werte, die ich für die Größe M (d. h. Molekularrefraktionen) gefunden habe, den aus theoretischen Angaben, die ich dem obenerwähnten [1]) Lehrbuche entnahm, berechneten, gegenüber. Ich berücksichtige hier nur die Werte für die gelbe Linie des Na-Lichtes.

M	Präparat 1.	Präparat 2.	Präparat 3.	Präparat 8.	Präparat 9.
Gef.	118,86	120,13	117,64	114,40	113,13
berechn.	111,54	111,54	111,54	112,48	112,48

Aus diesen Werten ersieht man, daß von den ersten 3 Präparaten das mit 3 bezeichnete und von den Präparaten 8 und 9 das Präparat 9 den von der Theorie geforderten Werten am nächsten kommt.

Die Abweichungen möchte ich zuerst darauf zurückführen, daß der Stadien, die die Substanzen auf ihrem Werdegang durchlaufen haben, sehr viele sind und infolgedessen trotz häufigen Umkristallisierens Beimengungen bezw. Reste wohl kaum zu umgehen sind.

Ferner wird durch die sehr hohen Molekulargewichte der wahrscheinliche Fehler der Beobachtungsmethoden, besonders der Dichtemessungen, mit ca. 340 multipliziert, d. h. sehr vergrößert. Dies zeigt sich auch schon darin, daß die spezifischen Refraktionen Werte zeitigen, die viel näher aneinander liegen, als die der Molekularrefraktionen. Denn einer Abweichung bei den letzteren um eine Einheit entspricht bei den spezifischen Refraktionen einer solchen von 0,003 Einheiten.

Endlich deuten ja schon die Molekulargewichte darauf hin, daß die Substanzen nicht die strenge Zusammensetzung, die die Formel angibt, haben können. Denn woher sollen

[1]) Vergl. Anm. 1, pag. 20.

sonst die Abweichungen zwischen Theorie und Beobachtung stammen, die oben[1]) erwähnt wurden.

Die Behauptung Brühls,[2]) daß die Refraktionskonstante eine sehr empfindliche Konstante ist und die mangelnde Reinheit einer Substanz viel auffallender anzeigt, als das Brechungsvermögen, hat auch bei meinen Untersuchungen ihre Stichhaltigkeit bewiesen.

VIII. Zusammenfassung.

1. Es wurden bestimmt die Brechungskoeffizienten der in II aufgeführten Präparate 1 bis 11.

2. Es wurden ferner bestimmt die Dichten der Präparate 1 bis 3, 8 und 9.

3. Aus beiden Messungen wurden nach der Lorenz-Lorentzschen Formel $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$ und $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}$ die spezifischen und molekularen Refraktionen berechnet.

4. Aus letzteren wurde festgestellt, daß bei Substanz I die Darstellungen 1 und 3 und bei Substanz III die Darstellung 9 die reinsten Präparate liefern.

5. Die Zunahme der Brechungskoeffizienten mit fallender Temperatur ist bei allen Substanzen eine regelmäßige und fast gleiche.

6. Die Zunahme der Dichten mit fallender Temperatur ist gleichfalls eine regelmäßige.

7. Auch die Dispersionen zeigen kleine Abweichungen zueinander.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden vom Oktober 1911 bis zum Oktober 1912 im Physikalischen Institut der Universität Halle a. S. ausgeführt.

---

[1]) Vergl. pg. 19.

[2]) J. W. Brühl, Zeitschrift für physik. Chemie, VII pg. 1, 1891.

Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. E. Dorn möchte ich auch an dieser Stelle für die gütige Anregung zu dieser Arbeit und für die liebenswürdige Unterstützung bei ihrer Ausführung meinen ergebensten Dank ausprechen.

Herrn Prof. Dr. D. Vorländer und Herrn Privatdozenten Dr. A. Wigand sage ich ebenfalls Dank für die mir erteilten Ratschläge.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Ernst Bernhard Frommann, am 21. August 1888 zu Halle a. S. als Sohn des Zimmermeisters Ernst Frommann und seiner Ehefrau Auguste geb. Bude. Ich bin evangelischer Konfession und preußischer Staatsangehörigkeit. Den Elementarunterricht empfing ich auf der Bürgerschule zu Halle a. S., dann besuchte ich das Stadtgymnasium meiner Vaterstadt. Das Reifezeugnis erwarb ich Michaelis 1907 am Königlichen Domgymnasium zu Merseburg. Ich widmete mich dem Studium der Physik, Chemie, Mathematik und Philosophie an den Universitäten Halle-Wittenberg, Berlin und München. Am 10. Dezember 1912 bestand ich das Examen rigorosum.

Meine Lehrer waren die Herrn Professoren und Dozenten:

in Halle: Boecke, Buchholz, Cantor, Dorn, Eberhard, Erdmann, Fries, Gutzmer, Krueger, Loofs, Menzer, Skupin, Thiem, Tubandt, Uphues, Vorländer, Wangerin, Wigand.

in Berlin: Dessoir, Groll, Grund, Hellmann, Knoblauch, Peuck, Schwartz, Wehnelt, Weinstein.

in München: Donle, Lindemann, Sommerfeld, Röntgen, Wagner.

Tafel I.

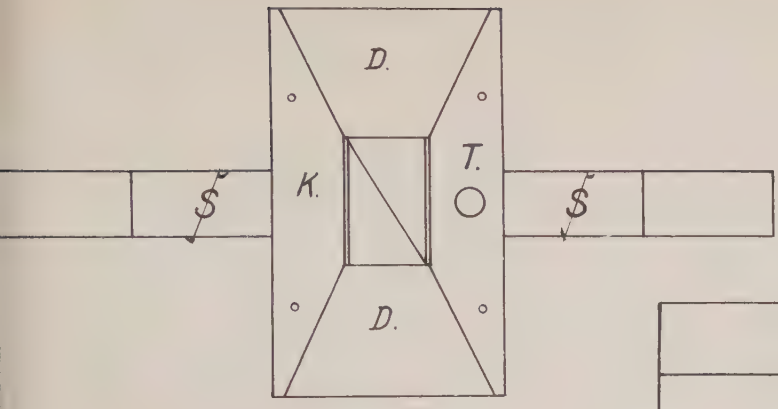


Fig. 1a.

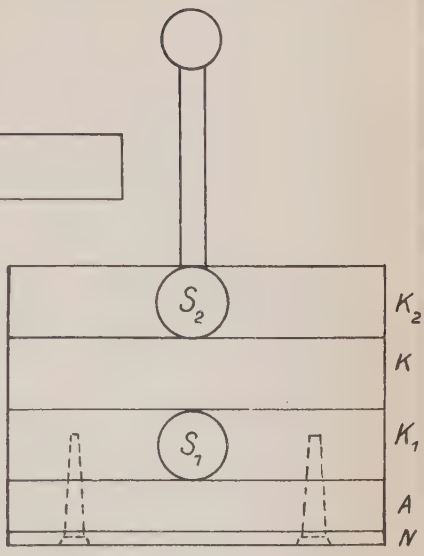
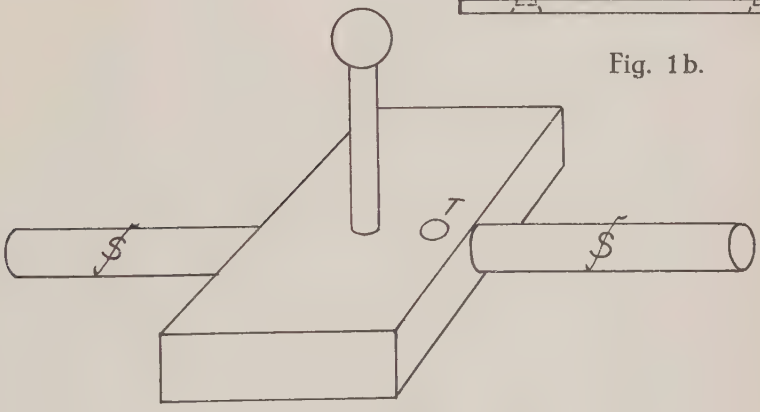


Fig. 1b.



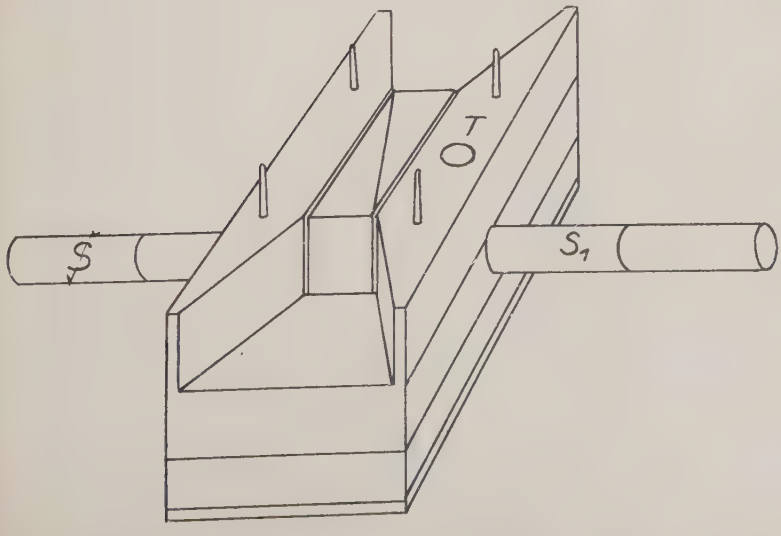


Fig. 1.

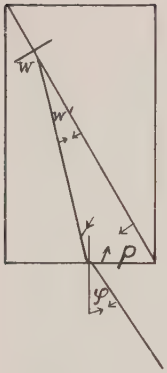


Fig. 2.

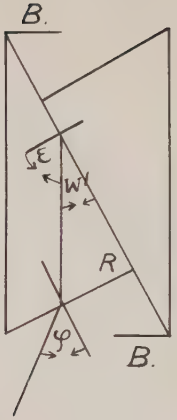


Fig. 3.

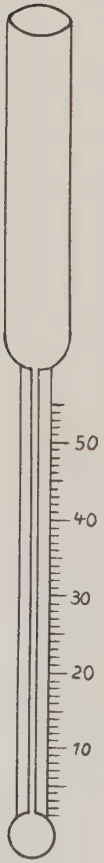
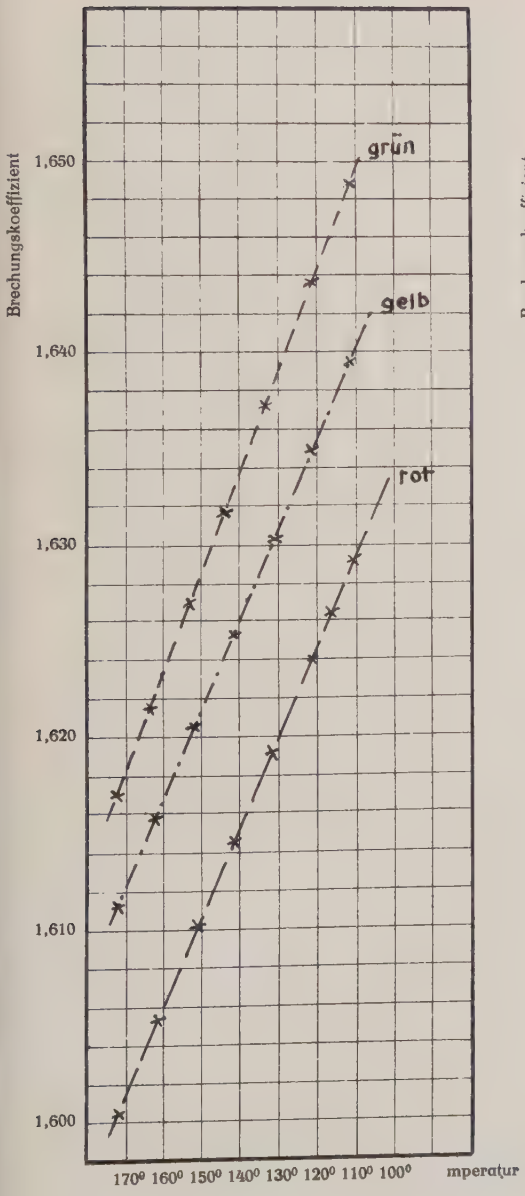


Fig. 4.

Fig. 5.

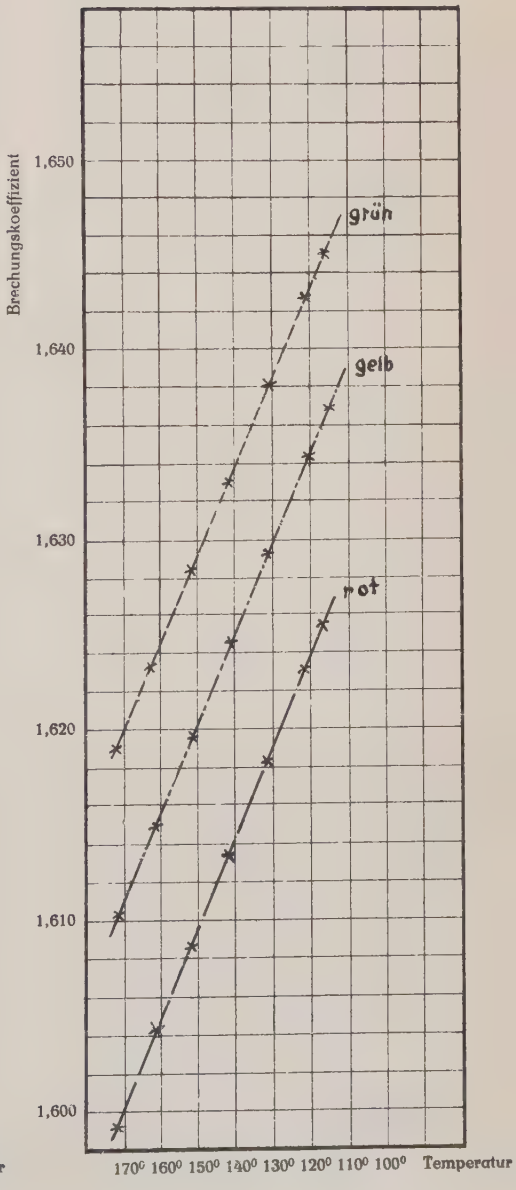
A. Tafel II.

I. Tetraphenylallen.



A. Tafel III.

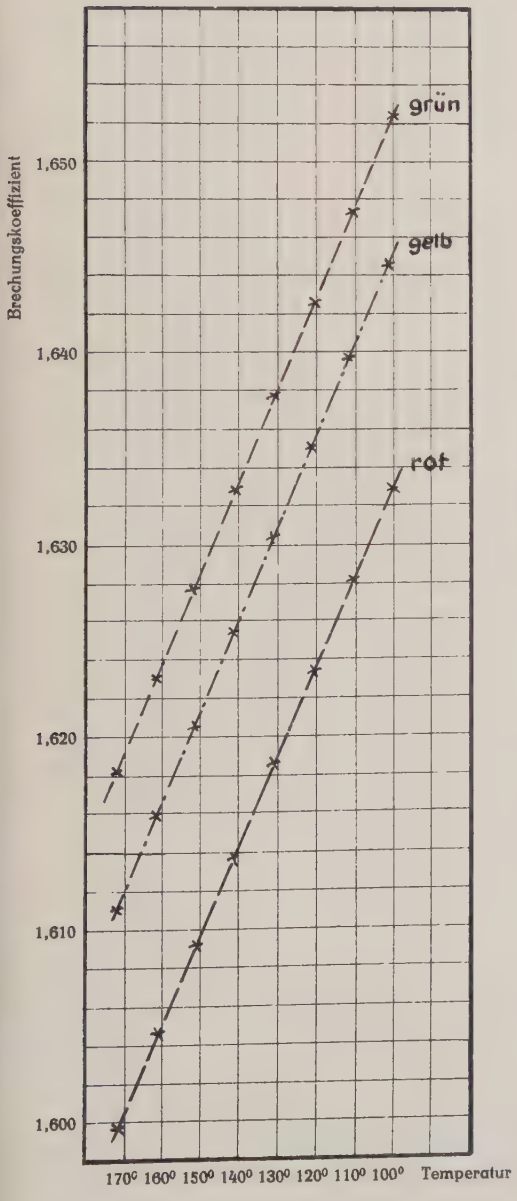
II. Tetraphenylallen
(aus essigs. Beryllium analys.)



A. Tafel IV.

III. Tetraphenylallen

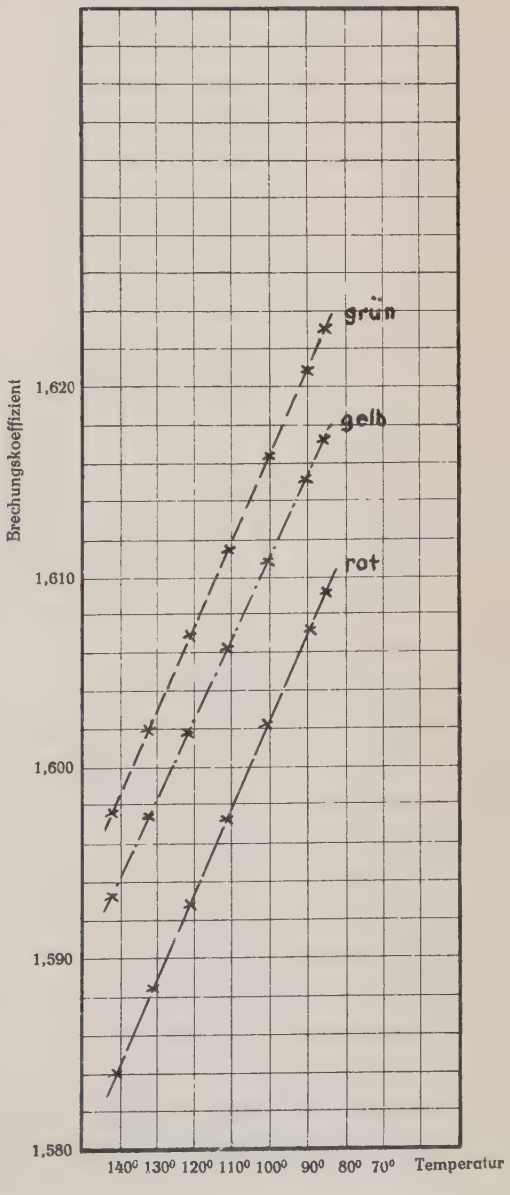
(aus Propylenbromid — H. Br analys.)



B. Tafel V.

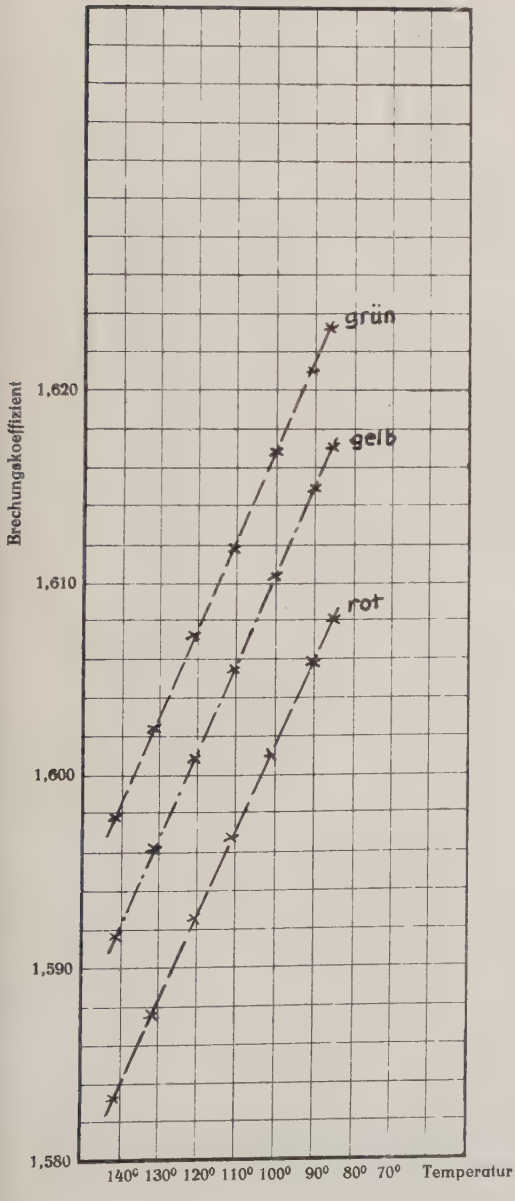
IV. Tetraphenylpropylen

(aus Tetraphenylcarbinol + Essigsäure = anhydrid analys.)



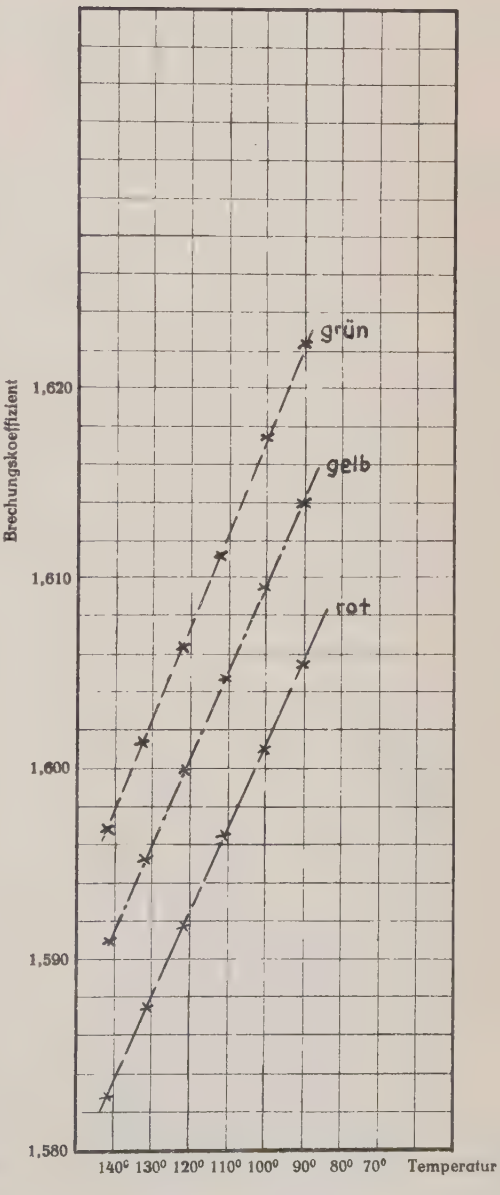
V. Tetraphenylpropylen

(aus Carbinol [Kohler] und Wasserdampfanalys.)

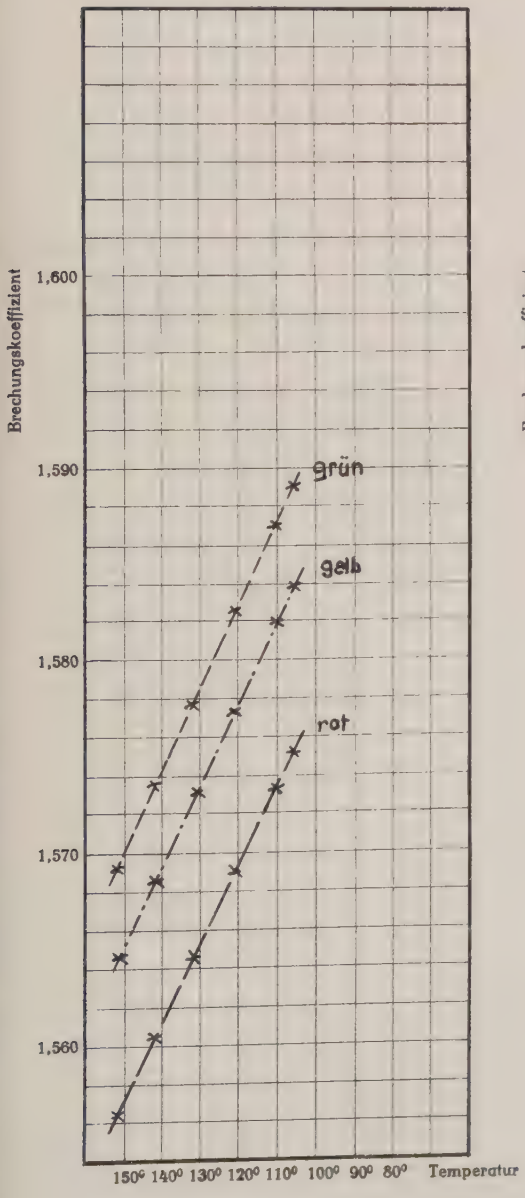


VI. Tetraphenylpropylen

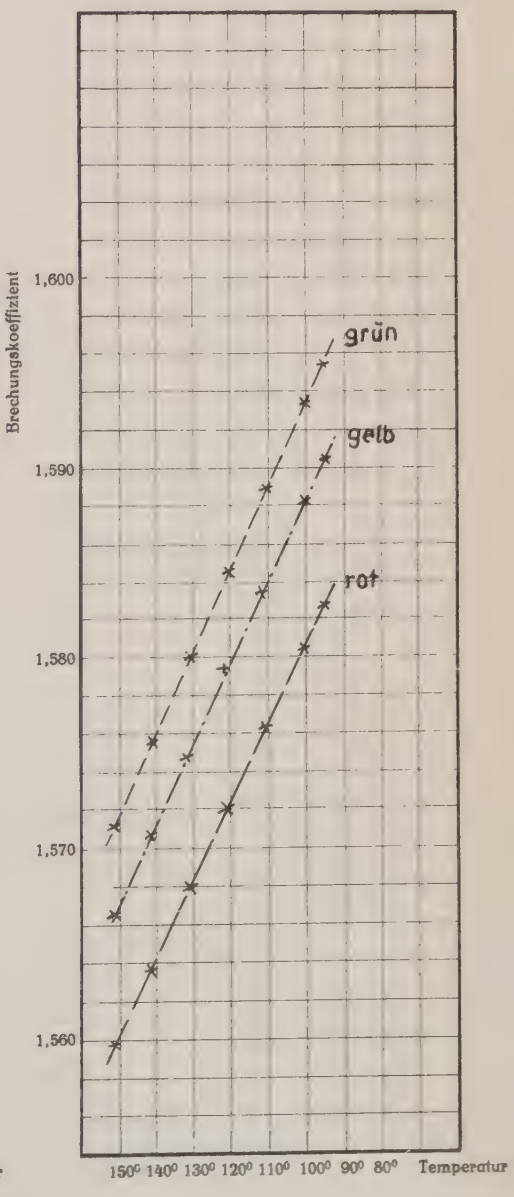
(aus Allen + P + H].)



VII. Tetraphenylpropan
(mit Na. und Alkohol analys.)

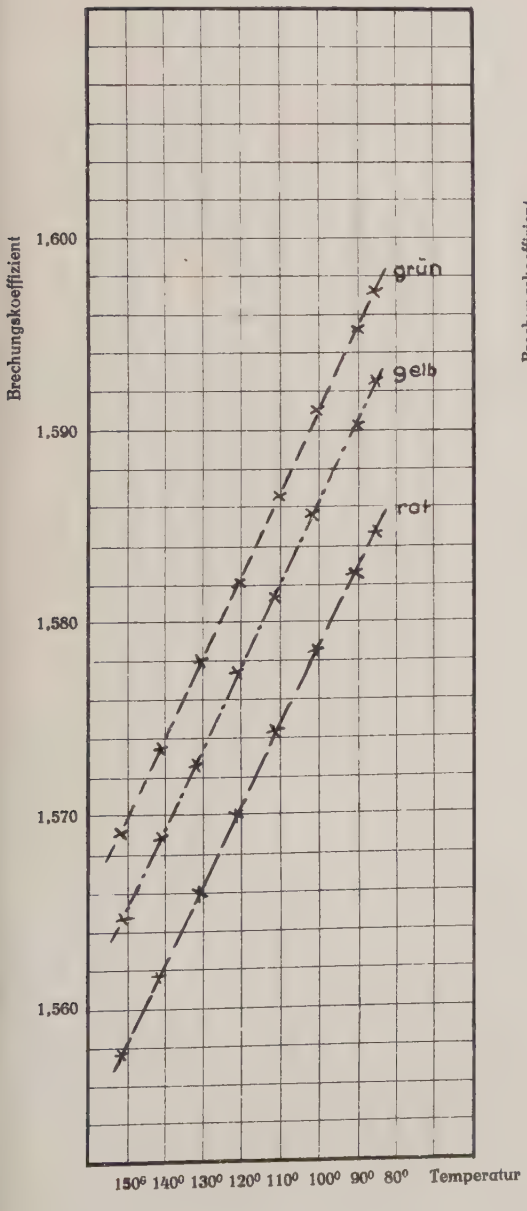


VIII. Tetraphenylpropan
(aus Propylen + H]).



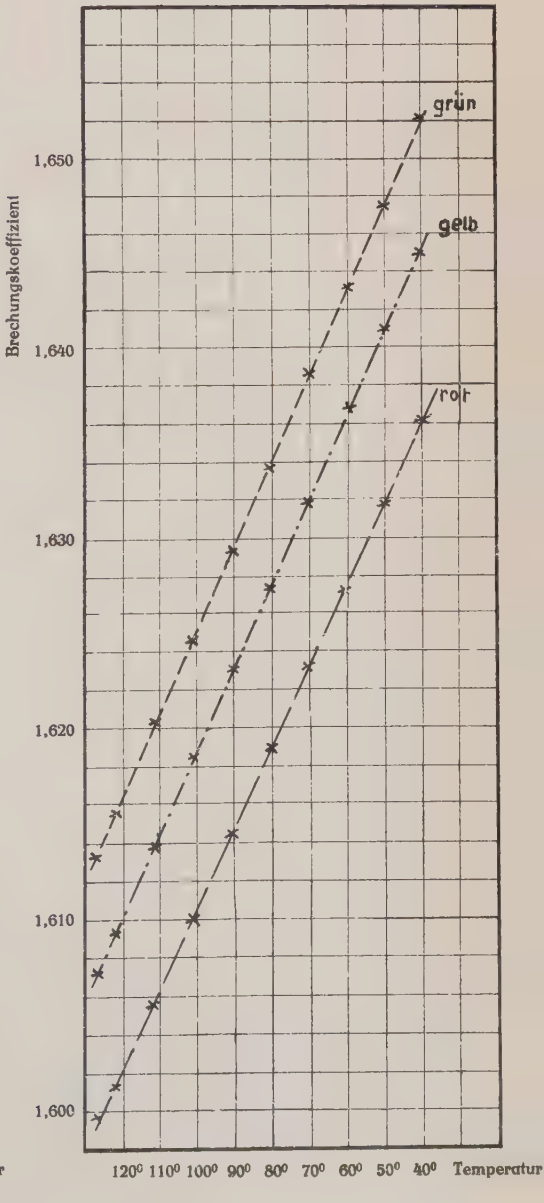
C. Tafel X.

IX. Tetraphenylpropan
(aus Propylen + H].)



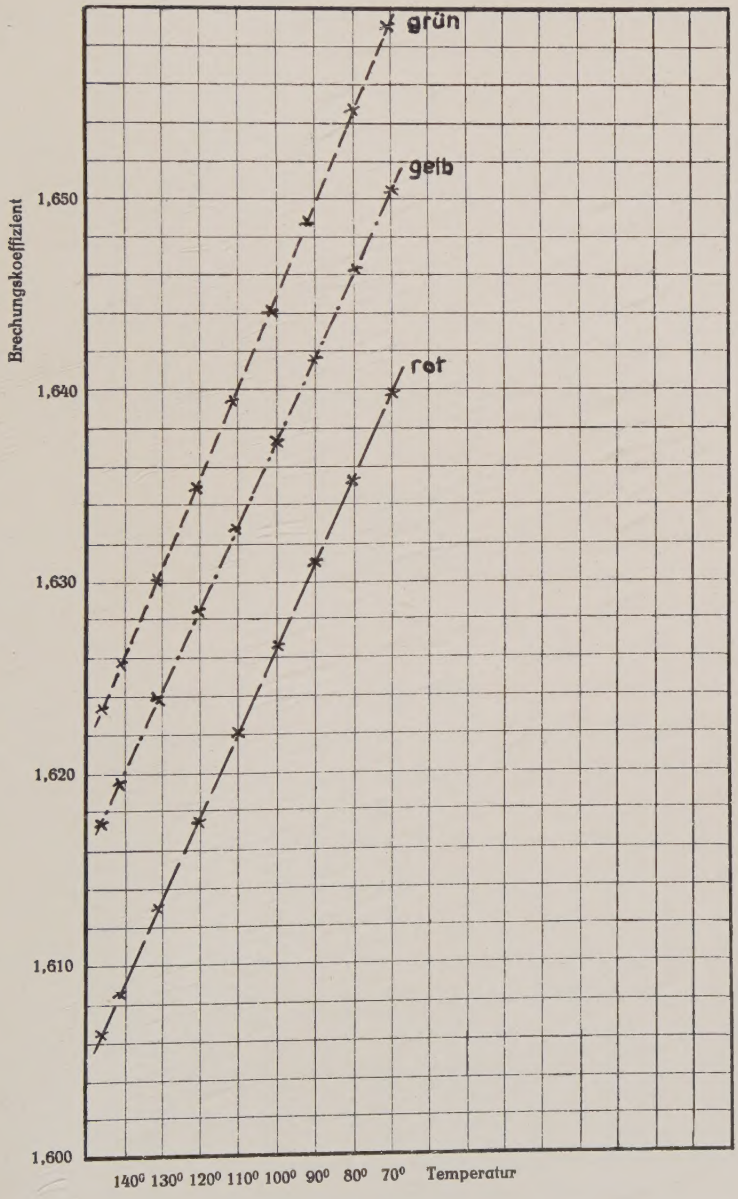
D. Tafel XI.

X. Propylenbromid.

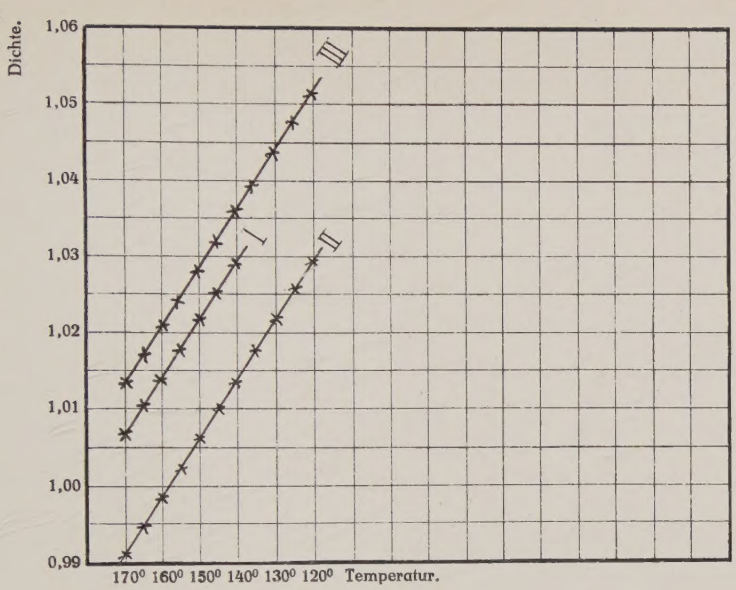


XI. Invertiertes Allen

(mit H Cl.)

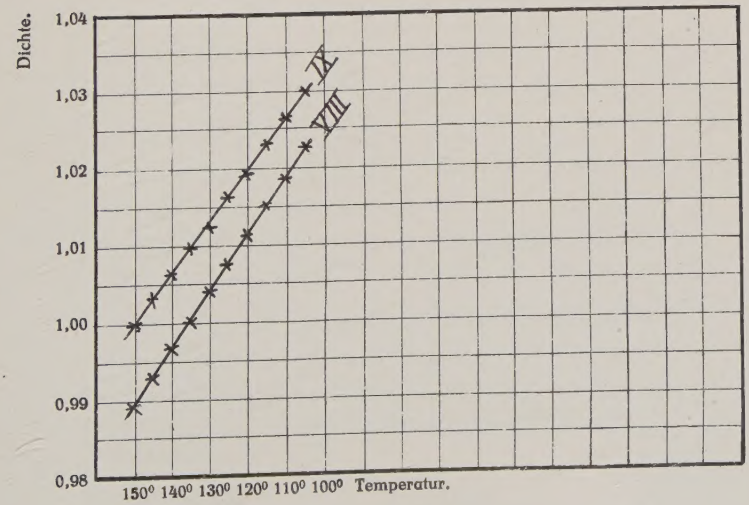


Tafel XIII.



Dichten des Tetraphenylallens { I. Präparat 1. II. Präparat 2. III. Präparat 3.

Tafel XIV.



Dichten des Tetraphenylpropans { VIII. Präparat 8. IX. Präparat 9.